第 39 卷 第 5 期
2022 年 10 月

应 用 力 学 学 报
Chinese Journal of Applied Mechanics

Vol. 39 No. 5
Oct. 2022

ChinaXiv合作期刊

文章编号:1000-4939(2022)05-0887-08

基于反应输运耦合机理的腐蚀演化研究

王凯[1],艾琦[1],卢金玲[1],张巧玲[1],王跃社[2]

(1. 西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室,710048 西安;
2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,710049 西安)

摘 要:油气管道输运介质中化学反应、离子传质、金属溶解之间存在着复杂的交互作用,极易诱发浓度场-电势场耦合作用下的腐蚀问题。本研究综合考虑溶液化学反应、界面电化学反应、离子扩散和电迁移等多种不同时空尺度的物理化学过程,基于电场、浓度场的耦合机理建立腐蚀演化动力学模型,分析了浓度分布规律、腐蚀电流密度分布规律、腐蚀形貌演变规律等动态腐蚀行为,进而探究了局部化学环境以及电化学行为的耦合过程对腐蚀生长动力学的作用机制。研究发现腐蚀演变规律由电学作用和化学作用之间的竞争作用决定,随着时间的推移,电学作用占据主导地位,导致腐蚀电流密度逐渐减小,蚀坑形貌的演变始终保持对称性,而腐蚀坑宽度的增长小于深度的增长。

关键词:多场耦合;腐蚀;动力学模型;离子传质;演化规律

中图分类号:TK17　　**文献标志码**:A　　**DOI**:10.11776/j.issn.1000-4939.2022.05.009

chinaXiv:202211.00079v1

Corrosion evolution based on reaction transport coupling mechanism

WANG Kai[1],AI Qi[1],LU Jinling[1],ZHANG Qiaoling[1],WANG Yueshe[2]

(1. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, 710048 Xi'an, China; 2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, 710049 Xi'an, China)

Abstract: In the transportation medium of oil-gas pipelines, there exist complex interactions among chemical reactions, ion mass transfer and metal dissolution, which can easily induce corrosion under the coupling effect of concentration field and electric potential field. This paper comprehensively incorporates various physical and chemical processes at different time and space scales, including solution chemical reactions, interface electrochemical reactions, ion diffusion and electromigration. Based on the coupling mechanism of electric field and concentration field, a corrosion evolution kinetic model is established. The dynamic corrosion behaviors including concentration distribution, corrosion current density and corrosion morphology are analyzed. The mechanism of the coupling process of local chemical environment and electrochemical behavior on corrosion growth kinetics is explored. This study found that the law of corrosion evolution is determined by the competition between electrical and chemical effects. As time proceeds, electrical effects dominate the corrosion process, resulting in a gradual decrease in corrosion current density. The evolution of pit morphology always maintains symmetry. The increase in the width of the corrosion pit is less than the

收稿日期:2021-11-02　　**修回日期**:2022-03-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51906200);陕西省教育厅重点实验室资助项目(No. 19JS045);陕西省教育厅协同中心资助项目(No. 20JY044)

通信作者:王跃社,教授。E-mail:wangxian_2011@126.com

引用格式:王凯,艾琦,卢金玲,等. 基于反应输运耦合机理的腐蚀演化研究[J]. 应用力学学报,2022,39(5):887-894.
WANG Kai, AI Qi, LU Jinling, et al. Corrosion evolution based on reaction transport coupling mechanism[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2022, 39(5): 887-894.

ChinaXiv合作期刊

increase in the depth.

Key words: multi-physics coupling; corrosion; kinetic model; ion mass transfer; evolution law

随着 CO_2 驱油技术的广泛应用，油气管道中的 CO_2 愈发常见。CO_2 溶于水发生一系列化学反应会生成 H_2CO_3 等物质，由于 H_2CO_3 具有“储存氢离子”的特性，导致 CO_2 水溶液比同样 pH 的强酸溶液腐蚀性更强[1]，因此 CO_2 腐蚀问题成为管道安全的主要威胁[2-3]。通常腐蚀产物膜会覆盖在金属表面，但是一旦产物膜出现破损，金属就会裸露出来成为阳极，周围的产物膜由于高电位成为阴极，最终形成了电化学反应体系，在浓度梯度和电位梯度的耦合作用下，腐蚀坑表面不断演变，进而导致管道穿孔等事故。这一问题已成为制约管道安全连续运行的重大瓶颈，引起工程界和学术界的重点关注。因此，建立多场耦合作用下腐蚀演化动力学模型，探究典型腐蚀工况下的腐蚀演化机制具有重要意义。

腐蚀是包含一系列互相耦合的物理过程和电化学过程的复杂现象，如传质过程、化学反应、金属/溶液界面的电化学反应。腐蚀的微小尺度以及金属表面、动态电位、浓度梯度之间的复杂耦合作用加剧了腐蚀研究的复杂性。学者们开发了大量腐蚀模型来研究多因素作用下的腐蚀演变过程，这些模型可以分为两类：随机模型和机理性模型。随机模型主要描述大量腐蚀坑的产生和生长过程，主要包括蒙特卡洛方法[4-5]、元胞自动机方法[6-10]以及马尔科夫链[11-12]等方法。这些随机模型主要描述了腐蚀现象的随机性，并没有从真实的物理化学参数以及溶液环境因素的角度去揭示腐蚀机理。而机理性模型主要与大量的物理化学参数紧密联系在一起，采用多物理场耦合方法，基于物质传输定律和电化学动力学定律，用物理模型和数学方程来传递出腐蚀坑的形貌演变规律以及腐蚀系统内的浓度场、电势场分布规律。学者们提出了很多机理性模型[13-19]来描述腐蚀坑内的传质过程和化学反应，并且考虑了 2 种反应对传质过程的影响：①金属/溶液界面的电化学反应；②腐蚀溶液中的化学反应。腐蚀形貌随时间的演变规律是影响腐蚀过程的关键因素，而大多数腐蚀模型并未考虑腐蚀形貌的动态演变过程对腐蚀行为的影响。此外，目前的腐蚀模型中很少考虑电极反应、化学反应与多组分传质过程之间的耦合作用。因此，仍然需要基于化学、电化学、动电学和传质学的耦合机理发展一个综合性的多物理场耦合机理模型，并基于腐蚀速率对腐蚀形貌及计算区域进行实时动态更新，捕捉腐蚀的动态演变过程，以反映更真实的腐蚀演化过程。

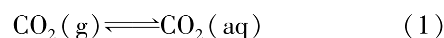
本研究建立浓度场-电场耦合作用下的腐蚀动力学模型，分析了浓度分布规律、腐蚀电流密度分布规律、腐蚀形貌演变规律等动态腐蚀行为，进而探究局部化学环境以及电化学行为的耦合过程对腐蚀生长动力学的作用机制，并建立腐蚀行为与腐蚀坑内部电化学环境的内在联系，从化学和电学因素耦合作用的角度揭示腐蚀演化规律。

1 CO_2 腐蚀体系

本研究以近管壁区包含 CO_2 与游离水的酸性溶液体系为研究对象，主要考虑 CO_2 溶于水的四步平衡反应以及 Fe^{2+} 水解反应，建立基于离子反应输运机理的金属管壁腐蚀机理模型。通常油气管线中 CO_2 的分压不可忽略，而且近管壁区溶液的 pH 值也相对较小，此时可忽略腐蚀电化学反应中 H_2O 的还原反应，而考虑 Fe 的阳极反应以及 H^+、H_2CO_3 还原的阴极反应。因此，整个反应体系中化学反应和电化学反应如下。

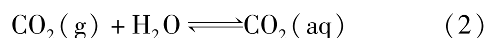
1）化学反应过程

CO_2 溶于水



$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \quad (1)$$

CO_2 水合作用



$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons CO_2(aq) \quad (2)$$

H_2CO_3 部分电离



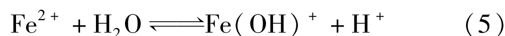
$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

HCO_3^- 部分电离



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad (4)$$

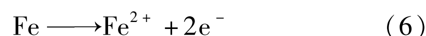
Fe^{2+} 水解反应



$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + H^+ \quad (5)$$

2）电化学反应过程

阳极反应



$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (6)$$

阴极反应主要是 H^+ 的还原过程

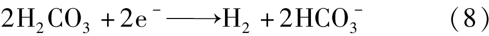


$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (7)$$

在管壁附近还会发生另一个重要的反应，H_2CO_3 的直接还原反应，即

chinaXiv:202211.00079v1

ChinaXiv合作期刊



$$2H_2CO_3+2e^-\longrightarrow H_2+2HCO_3^- \tag{8}$$

腐蚀模型示意图如图 1 所示，其中上边界为开边界(主体溶液)，下边界为管壁，左右边界为电解液边界，假设初始的腐蚀坑为半圆形。Mohammed 等[20]发现管线钢在 CO_2 溶液中的点蚀坑尺寸分布范围在 9 ~ 100 μm 之间，因此本研究选择处于该范围中的 50 μm 作为点蚀坑初始半径进行数值模拟。

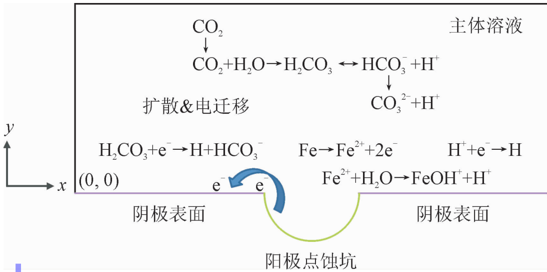


图 1　点蚀系统模型示意图

Fig. 1　Schematic diagram of pitting system model

chinaXiv:202211.00079v1

2　多场耦合腐蚀动力学模型

本研究所建立的腐蚀演化动力学模型主要基于浓度场、电势场的多物理场耦合特性，并考虑了腐蚀形貌的动态追踪，由 3 部分组成：传质模型、电学模型、腐蚀形貌追踪模型。

2.1　传质模型

该模型综合考虑了浓度梯度驱动的扩散传质和由电场导致的电迁移传质。

根据不同离子的质量守恒

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}+\boldsymbol{N}_i=\boldsymbol{R}_i \tag{9}$$

其中：c_i 和 $\boldsymbol{N}_i$ 分别为第 i 种离子的浓度与通量；$\boldsymbol{R}_i$ 为物质 i 的反应源项，且

$$\begin{bmatrix} R_{CO_2} \\ R_{H_2O_3} \\ R_{HCO_3^-} \\ R_{CO_3^{2-}} \\ R_{OH^-} \\ R_{H^+} \\ R_{Fe^{2+}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{f,hy}c_{CO_2}-k_{b,hy}c_{H_2CO_3} \\ k_{f,ca}c_{H_2CO_3}-k_{b,ca}c_{H^+}c_{HCO_3^-} \\ k_{f,bi}c_{HCO_3^-}-k_{b,bi}c_{H^+}c_{CO_3^{2-}} \\ k_{f,wa}-k_{b,wa}c_{H^+}c_{OH^-} \\ k_{f,fe}c_{Fe^{2+}}-k_{b,fe}c_{H^+}c_{Fe(OH)^+} \end{bmatrix} \tag{10}$$

式中的 k_f 等反应常数可查阅文献[21]获得。

由能斯特-普朗克方程可得

$$N_i=-D_i\nabla c_i-z_i u_{m,i}Fc_i\nabla\varphi \tag{11}$$

其中：等号右边第一项为扩散传质作用，第二项为电迁移传质作用；D_i 为组分 i 的扩散系数；z_i 是组分 i 的电荷数；F 是法拉第常数(96 500 C·mol^{-1})；φ 是电位，可由后面的动电学模型计算得出；$u_{m,i}$ 是组分 i 的物质迁移率，且

$$u_{m,i}=\frac{D_i}{RT} \tag{12}$$

其中：R 是通用气体常数(8.314/J·mol^{-1}·K^{-1})；T 是绝对温度。

对于不参加电极反应的物质

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}=0 \tag{13}$$

对于参加电极反应的物质

$$-D_i\frac{\partial c_i}{\partial x}=\frac{i_i}{n_iF} \tag{14}$$

2.2　电学模型

计算区域内电位分布须满足以下泊松方程，即

$$\nabla^2\varphi=\frac{F\sum_j z_jc_j}{\varepsilon} \tag{15}$$

其中：φ 为电位；F 为法拉第常数；ε 为电解液介电常数。

2.3　腐蚀形貌追踪模型

本研究将拉普拉斯平滑法嵌套到数值模型中作为任意拉格朗日-欧拉方法的网格更新方法来保证网格质量，可用数学方程表示如下。

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2}\cdot\frac{\partial^2 x}{\partial t}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}\cdot\frac{\partial^2 x}{\partial t}=0 \tag{16}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2}\cdot\frac{\partial y}{\partial t}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}\cdot\frac{\partial y}{\partial t}=0 \tag{17}$$

其中：x 和 y 是空间框架下的空间坐标；X 和 Y 是材料框架下的参考坐标。

壁面移动速度是由金属溶解造成的，可由法拉第定律计算，即

$$V_n=\frac{i_{Fe}M_{Fe}}{n_{Fe}F\rho_{Fe}} \tag{18}$$

其中：V_n 是壁面移动的法向速度；n_{Fe} 是阳极反应的电荷转移数；M_{Fe} 和 ρ_{Fe} 分别是溶解金属 Fe 的摩尔质量和密度。

在任意拉格朗日-欧拉方法中，如果网格变形过大会导致网格质量下降，计算过程中可能会频繁出错，为了解决这一问题，采用将计算区域重新剖分，

ChinaXiv合作期刊

在网格质量严重退化之前将变量的解从旧网格映射到新网格。

2.4 腐蚀产物膜影响下的传质修正

在 CO_2 腐蚀过程中，当 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 超出溶液中的溶解度极限后就会沉淀下来生成 $FeCO_3$，即



$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons FeCO_3(s) \tag{19}$$

当 $FeCO_3$ 沉淀在钢表面时，会遮盖一部分钢的表面从而阻止离子参与腐蚀过程，因此 $FeCO_3$ 的沉淀有可能会阻碍腐蚀过程。

沉积速度可利用下式[22]计算。

$$R_{FeCO_3} = e^{21.3 - \frac{64\,851.4}{RT}} \frac{A}{V} K_{sp}(S-1) \tag{20}$$

$FeCO_3$ 的过饱和度 S 定义为

$$S = \frac{c_{Fe^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \tag{21}$$

$FeCO_3$ 的溶解度极限 K_{sp} 可由下式[23]计算得出

$$K_{sp} = 10^{-59.349\,8 - 0.041\,377 \times T - \frac{2.196\,3}{T} + 24.572\,4 \times \log T + 2.518 \times I^{0.5} - 0.657 \times I} \tag{22}$$

其中 I 是离子强度。

需根据产物膜的多孔介质特性对扩散系数作如下修正[24]。

$$D_{i,f} = D_i(1-\varepsilon_f) + \frac{D_i}{N_{M,PE}}\varepsilon_f \tag{23}$$

其中：$D_{i,f}$ 为组分 i 在产物膜中的扩散系数；D_i 为组分 i 在主流溶液中的扩散系数；$N_{M,PE}$ 为 MacMullin 数可表示为

$$N_{M,PE} = \frac{\tau}{\varepsilon_f} \tag{24}$$

其中：τ 是多孔介质的弯曲度；ε_f 为多孔介质的孔隙率，分别可表示为

$$\tau = \varepsilon_f^{0.5} \tag{25}$$

$$\varepsilon_f = 580 \times e^{-0.045T - 1.5(pH - 2.2)} + 0.06 \tag{26}$$

同理，物质的迁移率也需要进行相应的修正。

$$u_{i,f} = \frac{D_{i,f}}{RT} \tag{27}$$

由于本研究工况中 $FeCO_3$ 的过饱和度较低，因此针对生成产物膜的工况，只考虑其产物膜对传质的影响，忽略其他影响。

以上腐蚀动力学模型的边界条件如表 1 所示，其中：$i_{c,j}$ 是阴极反应 j 的电流密度；i_{Fe} 是阳极反应电流密度。

表 1 腐蚀动力学模型边界条件

Tab. 1 Boundary conditions of corrosion dynamics model

边界	传质模型	电学模型	形貌追踪模型
上边界	$c_i = c_{i,b}$	$-\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{n}} = 0$	$dx = dy = 0$
左右边界	$-\boldsymbol{n} \cdot N_i = 0$	$-\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{n}} = 0$	$dx = dy = 0$
阳极边界	$-\boldsymbol{n} \cdot N_i = \frac{v_{i,j} i_{Fe}}{n_j F}$	$-\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{n}} = \sum_j i_{Fe}$	$V_n = \frac{i_{Fe} M_{Fe}}{n_{Fe} F \rho_{Fe}}$
阴极边界	$-\boldsymbol{n} \cdot N_i = \frac{v_{i,j} i_c}{n_j F}$	$-\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{n}} = \sum_j i_{c,j}$	$dy = 0$

在模拟计算过程中，首先根据动电学模型计算腐蚀系统的电位分布特性，然后根据传质模型计算瞬态浓度场分布规律。考虑到计算稳定性和收敛性的需求，本研究的多物理场问题的求解采用全耦合方式：所有的单元方程首先被装配成全局方程，然后获得一个包含所有求解变量（电位和浓度）的全局矩阵，对该全局矩阵进行求解可同时获得所有变量的解。在此基础上，基于法拉第定律计算腐蚀生长速率。同时，采用任意拉格朗日-欧拉方法，基于腐蚀生长速度来追踪腐蚀形貌的演变过程并更新计算区域。最终可以捕捉到任意时刻和任意位置的浓度场、电势场和腐蚀形貌等腐蚀特征。

3 模拟结果及讨论

3.1 模型验证

为了验证本研究所建立的数学模型的准确性，模拟了 pH 6 环境中的腐蚀电流随时间的演变情况，然后将 Zhang 等[25]的同一工况下的大量实验数据进行平均化处理，再将其实验结果与本研究的模型预测结果进行对比。如图 2 所示，随着时间的推移，预测腐蚀电流与实验腐蚀电流均逐渐减小直至稳定，这是由于腐蚀产物膜逐渐生长阻碍了腐蚀过程，由图 2 可知本研究的模拟结果与实验结果吻合较好，并且准确地反映了时间对腐蚀行为的影响，证明了本研究所建立的电场-浓度场耦合作用下 CO_2 腐蚀动力学模型的准确性。

chinaXiv:202211.00079v1

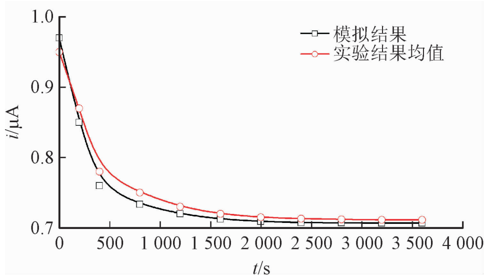


图 2　腐蚀电流演变过程的模拟与实验对比

Fig. 2　Comparison of the experimental and calculated galvanic current evolution

3.2　浓度场特征分析

腐蚀体系内不同物质的浓度分布是传质过程、化学反应、电极反应综合作用的结果，可反映出这些过程的耦合作用。图 3 为由管壁到主流溶液方向(垂直管壁)的不同物质浓度与主流溶液浓度的差值(即 $c_i - c_{i,0}$)分布规律。由图 3 可知：Fe^{2+} 浓度在腐蚀坑内部最高，这是由于金属溶解发生在腐蚀坑内部，并产生大量 Fe^{2+}，然后 Fe^{2+} 自下向上从腐蚀坑孔口流出进入主流溶液；同时 H_2CO_3 还原生成 HCO_3^-，由于 H_2CO_3 在金属表面被消耗，CO_2 需不断地向金属表面运移以发生水合反应生成 H_2CO_3，因此 CO_2 的浓度由主流溶液到壁面逐渐减小，从而反映出其传输方向为从主流到管壁。CO_2 和 HCO_3^- 均表现出与主流溶液浓度的较大浓度偏差，显示了 CO_2 水合反应的显著影响。腐蚀所需要的 H^+ 和 H_2CO_3，主要是主流向壁面的传质过程所提供的，由于近壁面区域 CO_2 的水合反应速率很慢，不足以及时提供腐蚀所需要的 H^+ 和 H_2CO_3，但可作为腐蚀过程中 H^+ 和 H_2CO_3 的重要补充来源。值得注意的是，由于本研究所模拟的溶液为近中性环境，H^+ 浓度的变化量级约为 10^{-4} mol · m^{-3} ~ 10^{-3} mol · m^{-3}，而其他离子的浓度变化量级约为 10^{-1} mol · m^{-3}，因此虽然实际上图 3 中 H^+ 浓度发生了变化，但是看起来并不明显，可结合图 7 看出 H^+ 浓度在不同区域的显著变化。

3.3　腐蚀形貌演变规律

图 4 所示为腐蚀坑形貌随时间的演变规律，腐蚀坑形貌的演变始终保持对称性。此外，腐蚀坑的深度和宽度均随着时间推移而逐渐增长，40 h 后，腐蚀坑的深度由最初的 50 μm 演化为 53.3 μm，宽度由最初的 100 μm 演化为 105.5 μm。图 5 定量比较了腐蚀坑深度和宽度随时间的变化规律，可以发现腐蚀坑宽度的增长略小于深度的增长，这一现象可以通过后文分析腐蚀坑内腐蚀电流密度的分布规律来解释。

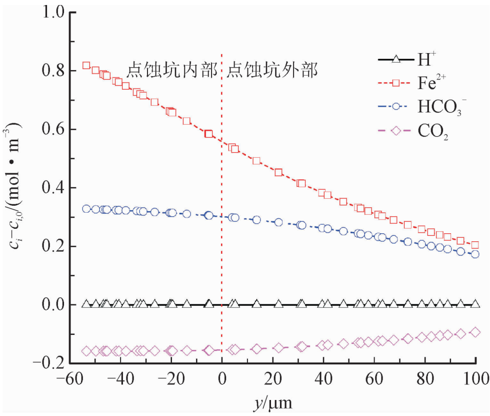


图 3　垂直管壁方向各物质浓度与主流溶液浓度的差值分布规律

Fig. 3　Deviation of species concentrations from the bulk values along the vertical direction away from the metal surface

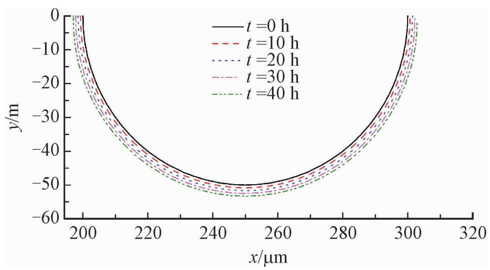


图 4　不同时刻腐蚀坑形貌演变规律

Fig. 4　Time-dependent deformation of pit geometry

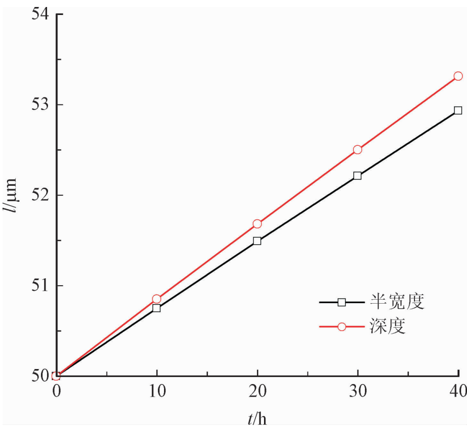


图 5　不同时刻腐蚀坑宽度与深度的对比

Fig. 5　Time-dependent change of pit depth and width

3.4　腐蚀电流密度变化规律

如图 6 所示，腐蚀坑侧壁的腐蚀电流密度明显小于底部的腐蚀电流密度，因此随着时间的推移，腐蚀坑宽度的增长会逐渐小于深度的增长，同样导致

chinaXiv:202111.00079v1

ChinaXiv合作期刊

腐蚀朝着管壁更深处发展，从而引发管道穿孔。值得注意的是，在腐蚀演化过程中，腐蚀电流密度随着时间推移逐渐减小，这一现象同样可以通过分析化学作用与电学作用的耦合效应来解释。

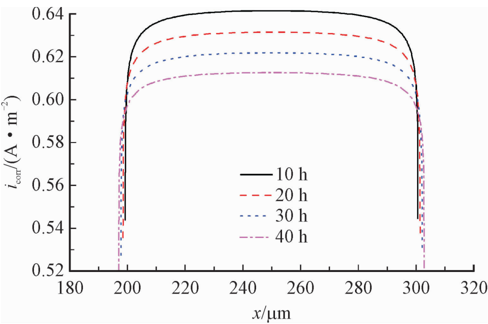


图 6　不同时刻腐蚀坑腐蚀电流密度分布规律

Fig. 6　Distribution of corrosion current density along the pit wall at different time

化学作用如图 7 和图 8 所示。图 7 显示了不同时刻 H^+ 浓度沿着腐蚀坑壁面的分布规律，可以发现点蚀坑两侧靠近阴极区域的 H^+ 浓度明显较低。这是因为阴极区域的还原反应消耗了大量 H^+，造成阴极表面与阳极点蚀坑交界处的浓度梯度较大，促进了点蚀坑两侧靠近阴极区域的 H^+ 向附近阴极区域扩散，同时阴极表面与阳极点蚀坑交界处的电位差也造成了点蚀坑两侧 H^+ 向附近阴极表面的电迁移传质。因此，点蚀坑两侧靠近阴极区域的 H^+ 浓度较低。同时，H^+ 浓度随着时间的增加而逐渐增大。交换电流密度 i_0 是 H^+ 浓度的函数，可以反映出 H^+ 浓度对腐蚀电流密度的影响，因此图 8 显示交换电流密度 i_0 同样是对称分布的，而且随着时间的推移，交换电流密度也略微增加，这是由 H^+ 浓度随时间的增长趋势造成的。

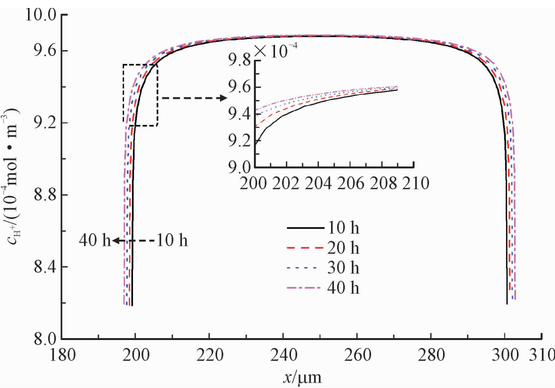


图 7　不同时刻腐蚀坑内 H^+ 浓度分布规律

Fig. 7　Distribution of H^+ concentration along the pit wall at different time

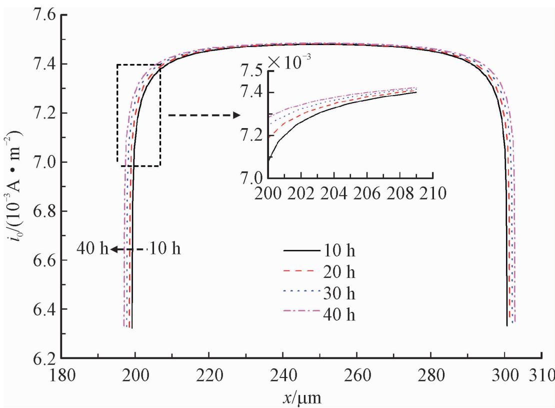


图 8　不同时刻腐蚀坑内交换电流密度分布规律

Fig. 8　Distribution of exchange current density along the pit wall at different time

电学作用如图 9 和图 10 所示。图 9 显示了不同时刻沿着腐蚀坑壁面的过电位分布规律，首先可以发现过电位的分布同样呈现对称性的特征，此外，过电位随着时间的推移逐渐减小，即电学效应对腐蚀演化的驱动作用逐渐减弱，因此图 10 显示过电位对腐蚀电流密度的影响 i_φ 随时间推移逐渐减小，且同样呈现对称分布的特点。

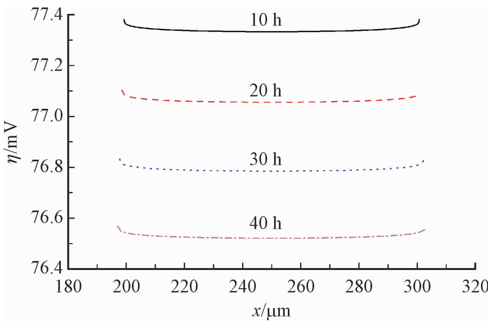


图 9　不同时刻腐蚀坑表面过电位分布规律

Fig. 9　Distribution ofoverpotential along the pit wall at different time

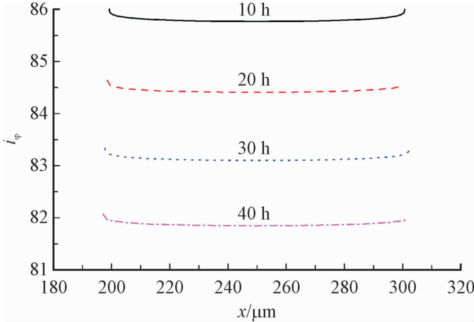


图 10　不同时刻腐蚀坑表面 i_φ 分布规律

Fig. 10　Distribution of i_φ along the pit wall at different time

综上所述，随着时间的推移，溶液的侵蚀性越来

chinaXiv:202210.00079v1

ChinaXiv合作期刊

越强，但是过电位迅速减小，导致 i_0 的逐渐增大以及 i_φ 的逐渐减小。这种化学作用和电学作用之间的竞争效应决定了腐蚀电流密度的分布规律及发展趋势。由于腐蚀电流密度是 i_0 和 i_φ 的乘积，对称的 i_0 分布轮廓和对称的 i_φ 分布轮廓共同导致了腐蚀电流密度分布的对称性。随着时间的推移，i_0 增大的程度明显小于 i_φ 减小的程度，即电学作用比化学作用更重要，导致腐蚀电流密度逐渐减小。

此外，为了对比分析腐蚀产物膜对于腐蚀行为的影响，图 11 显示了腐蚀产物膜存在与去除腐蚀产物膜条件下的点蚀坑表面腐蚀电流密度分布规律。可以发现腐蚀产物膜存在时的腐蚀电流密度明显小于无腐蚀产物膜条件下的腐蚀电流密度，这是由于腐蚀产物膜内部的多孔介质结构阻碍了多种组分的传质过程，从而减缓了一系列化学反应和电化学反应中必需的反应物/生成物运移行为，最终降低了腐蚀电化学反应速率。

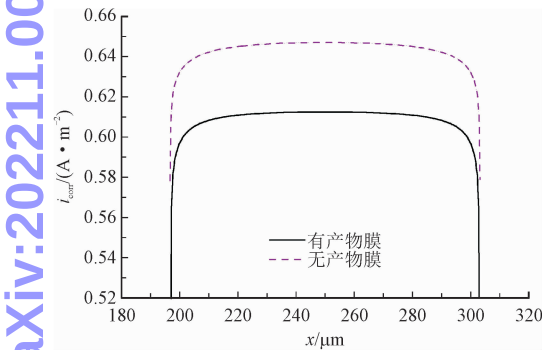


图 11　腐蚀产物膜存在/去除时的点蚀坑腐蚀电流密度对比

Fig. 11　Corrosion current density comparison with the presence/removal of corrosion product film

4　结　论

本研究针对化学反应、离子传质、电极界面反应综合作用下的腐蚀问题，基于浓度场与电势场的耦合机理，建立腐蚀演化动力学模型，探究了浓度场、腐蚀形貌、腐蚀电流密度随时间的变化规律，重点从化学和电学因素耦合作用的角度揭示腐蚀演化规律。主要结论如下。

1）本研究建立的多场耦合模型所预测的腐蚀电流与实验平均结果的吻合度较好，并能准确反映出腐蚀演化过程的时间效应，证实了腐蚀演化动力学模型的可靠性。

2）Fe^{2+}、HCO_3^- 作为反应产物，其浓度由金属壁面到主体溶液逐渐降低，而 CO_2 由主体溶液向壁面运移以发生水合反应生成不断被消耗的 H_2CO_3。

3）由于浓度分布以及电位分布的对称性，腐蚀坑形貌的演变始终保持对称性，而腐蚀坑宽度的增长略小于深度的增长。

4）对称的 i_0 分布轮廓和对称的 i_φ 分布轮廓共同导致了腐蚀电流密度分布的对称性；随着时间的推移，电学作用占据主导，导致腐蚀电流密度逐渐减小。

参考文献：

[1] NESIC S, LI H, HUANG J, et al. An open source mechanistic model for CO_2/H_2S corrosion of carbon steel[C]//NACE International. Proceeding of 2009 Corrosion Conference and Expo. Atlanta: OnePetro, 2009: 09572.

[2] 李佳航，王丹，谢飞，等. 油气管道的 CO_2 腐蚀及防护研究进展[J]. 表面技术，2021，50(4)：172-183.
LI Jiahang, WANG Dan, XIE Fei, et al. Research progress on CO_2 corrosion and protection of oil and gas pipelines[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 172-183 (in Chinese).

[3] YUE X Q, REN Y Q, HUANG L Y, et al. The role of Cl^- in the formation of the corrosion products and localised corrosion of 15Cr martensite stainless steel under an CO_2-containing extreme oilfield condition[J]. Corrosion science, 2022, 194: 109935.

[4] 骆正山，赵乐新，王小完. 基于动态贝叶斯网络的海底管道点蚀疲劳损伤失效模型研究[J]. 表面技术，2020，49(1)：269-275.
LUO Zhengshan, ZHAO Lexin, WANG Xiaowan. Failure model for pitting fatigue damaged pipeline of subsea based on dynamic bayesian network[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 269-275 (in Chinese).

[5] OSSAI C I, BOSWELL B, DAVIES I J. Predictive modelling of internal pitting corrosion of aged non-piggable pipelines[J]. Journal of the electrochemical society, 2015, 162(6): C251-C259.

[6] GUO Z W, CHEN H. Monte carlo simulation method for pit erosion process of cable wire based on bi-plane cellular automata[J]. International journal of steel structures, 2020, 20: 1527-1539.

[7] 丁清苗，王宇君，崔艳雨，等. 基于元胞自动机的飞机蒙皮表面点蚀过程模拟[J]. 腐蚀与防护，2019，40(6)：55-61.
DING Qingmiao, WANG Yujun, CUI Yanyu, et al. Simulation of pitting corrosion of aircraft surface based on cellular automat[J]. Corrosion & protection, 2019, 40(6): 55-61 (in Chinese).

[8] 王宁. 基于元胞自动机法的金属局部腐蚀损伤演化研究[D]. 天津：中国民航大学，2020.

[9] XU Z H, LU J F, WEI X L, et al. 2D and 3D cellular automata simulation on the corrosion behaviour of Ni-based alloy in ternary molten salt of NaCl—KCl—$ZnCl_2$[J]. Solar energy materials and solar cells, 2022, 240: 111694.

[10] 张喜庆，滕莹雪，郭菁，等. 元胞自动机在金属材料腐蚀研究中

chinaXiv:202211.00070v1

ChinaXiv合作期刊

的应用[J]. 材料导报,2023,37(8):21050078.
ZHANG Xiqing, TENG Yingxue, GUO Jing, et al. Application of cellular automata in the research of metal material corrosion[J]. Materials reports,2023,37(8):21050078(in Chinese).

[11] OSSAI C I, BOSWELL B, DAVIES I. Markov chain modelling for time evolution of internal pitting corrosion distribution of oil and gas pipelines[J]. Engineering failure analysis,2016,60:209-228.

[12] WANG Y, ZHANG P, QIN G. Reliability assessment of pitting corrosion of pipeline under spatiotemporal earthquake including spatial-dependent corrosion growth[J]. Process safety and environmental protection,2021,148:166-178.

[13] LIU C, KELLY R G. A review of the application of finite element method (FEM) to localized corrosion modeling[J]. Corrosion, 2019,75:1285-1299.

[14] JAFARZADEH S, CHEN Z, BOBARU F. Peridynamic modeling of repassivation in pitting corrosion of stainless steel[J]. Corrosion, 2018,74:393-414.

[15] WANG K, LI C, LI Y, et al. A fully coupled model of hydrodynamic-chemical-electrochemical processes for CO_2 uniform corrosion in multi-physics environment[J]. Journal of petroleum science and engineering,2020,193:107436.

[16] SAEEDIKHANI M, WIJESINGHE S, BLACKWOOD D J, Moving boundary simulation and mechanistic studies of the electrochemical corrosion protection by a damaged zinc coating[J]. Corrosion science,2020,163:108296.

[17] ONISHI Y, TAKIYASU J, AMAYA K, et al. Numerical method for time-dependent localized corrosion analysis with moving boundaries by combining the finite volume method and voxel method[J]. Corrosion science,2012,63:210-224.

[18] MAI W, SOGHRATI S. New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes[J]. Electrochimica acta, 2018,260:290-304.

[19] GAO H D, JU L L, LI X, et al. A space-time adaptive finite element method with exponential time integrator for the phase field model of pitting corrosion[J]. Journal of computational physics, 2020, 406:109191.

[20] MOHAMMED S A, HUA Y, BARKER R, et al. Effect of calcium on X65 carbon steel pitting in saturated CO_2 environment[J]. Electrochimica acta,2022,407:139899.

[21] PALMER D A, VAN E R. The chemistry of metal carbonate and carbon dioxide complexes[J]. Chemical reviews, 1983, 83(6): 651-731.

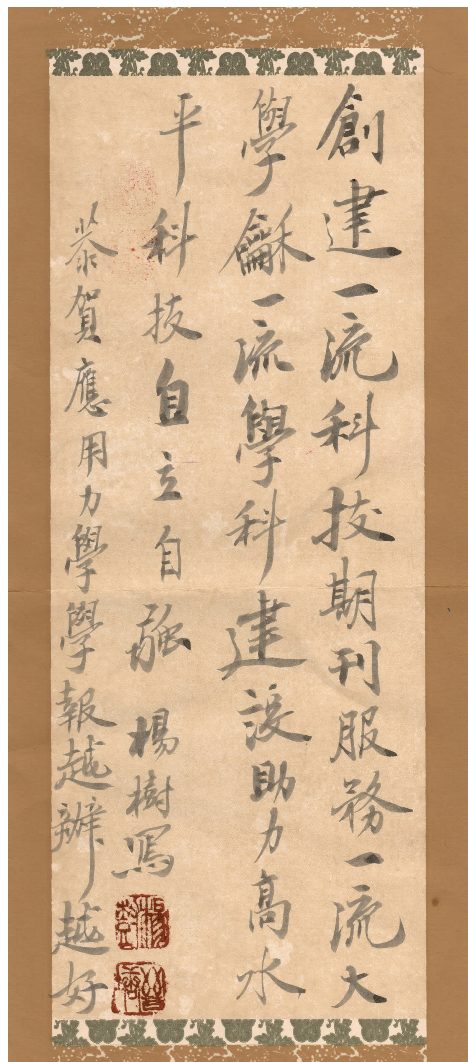
[22] JOHNSON M, TOMSON M. Ferrous carbonate precipitation kinetics and its impact CO2 corrosion[C]//NACE International. Proceedings of 1996 Corrosion Conference and Expo. Houston: OnePetro, 1996:268.

[23] SUN W, NESIC S, WOOLLAM R C. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate ($FeCO_3$) solubility limit[J]. Corrosion science,2009,51(6):1273-1276.

[24] 孙文. 腐蚀产物沉积对局部腐蚀行为影响的数值模拟[D]. 大连:大连理工大学,2013.

[25] ZHANG G A, CHENG Y F. Localized corrosion of carbon steel in a CO_2-saturated oilfield formation water[J]. Electrochimica acta, 2011,56(3):1676-1685.

(编辑 黄崇亚 史淑英)



杨树即杨敬涛,1970 年生,山东济南市人,杨树美育法创始者、独立文史艺术学者;季羡林国际文化书院研究员、季羡林国际文化书院书画委员、书画家。

chinaXiv:202211.00079v1